

lung von Bromwasserstoff-Dämpfen und scheint keinerlei tiefgreifende Zersetzung zu erleiden, wenn das Kochen nicht allzu lange fortgesetzt wird. Kleinere Mengen gaben beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, und zwar zwischen 280° und 300°, im wesentlichen unverändert über.

Dieses Verhalten der ξ -Bromönanthylsäure bei Temperaturerhöhung und gegen heisses Wasser ist insofern bemerkenswerth und wurde deshalb in dieser kurzen Mittheilung eingehender beschrieben, weil es im grossen Ganzen übereinstimmt mit dem Verhalten der β - und noch mehr der α -gebromten Säuren: auch diese letzteren werden beim Kochen mit Wasser bekanntlich in Oxyssäuren übergeführt (die β -Säuren liefern daneben z. Th. ungesättigte Säuren) und lassen sich unzersetzt destilliren, während die γ - und δ -Säuren leicht Lactone liefern: eine grosse Entfernung des Broms vom Carboxyl ruft also ein ähnliches Verhalten hervor wie eine nahe Nachbarschaft zu demselben.

Hrn. Dr. C. Müller möchte ich für die Mitwirkung bei diesen Versuchen bestens danken.

694. J. v. Braun und E. Schmitz: Umwandlung des Coniins in Dichlor-octan und Dibrom-octan.

(Vorläufige Mittheilung).

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Göttingen].

(Eingegangen am 8. Dezember 1906).

Von den alkylirten Derivaten des Piperidins ist das Coniin eines der am leichtesten zugänglichen — namentlich in Form der Benzoylverbindung, welche für die Aufspaltung cyclischer Basen durch Chlor- und Brom-Phosphor als Ausgangspunkt dient: denn wie der Eine von uns vor einem Jahre gezeigt hat¹⁾, lässt sich das Coniin aus dem Gemenge der im Schierling enthaltenen Alkaloide gerade in Form seiner Benzoylverbindung am leichtesten quantitativ isoliren. Wir haben nun in Anschluss an die in den letzten Jahren mit Piperidin angestellten Versuche begonnen, auch die Aufspaltung des Coniins und die synthetische Verwendung der hierbei auftretenden Producte zu studiren, und möchten, da wir aus äusseren Gründen verhindert sind, die Untersuchung gemeinsam fortzusetzen, in dieser vorläufigen Mittheilung über die bisher gewonnenen Resultate berichten. Dieselben be-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3108 [1905]

stehen im wesentlichen in der Isolirung der dem Dichlorpentan und Dibrompentan entsprechenden kohlenstoffreicheren Verbindungen: des Dichloroctans, $C_8H_{16}Cl_2$, und des Dibromoctans, $C_8H_{16}Br_2$, und in dem Nachweis, dass, entgegengesetzt wie bei den genannten, aus Piperidin gewonnenen Verbindungen, in den neuen Körpern die Halogenatome einander nicht gleichwerthig sind, sondern sich bei chemischen Umsetzungen verschieden verhalten.

Dichlor-octan.

Vermischt man Benzoylconiin mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid, so setzen sich die beiden Körper bei Wasserbadtemperatur sehr schnell um zu einem flüssigen, hellgelb gefärbten Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem Amidchlorid $C_8H_{16}N.C(Cl)_2.C_6H_5$. Bei Versuchen, dieses Amidchlorid der einseitigen Aufspaltung:

[zu $C_6H_5.C(Cl):N.(CH_2)_4.CHCl.C_3H_7$ (1),

oder $C_6H_5.C(Cl):N.CH(C_3H_7).(CH_2)_3.CH_2Cl$ (2)]

zu unterwerfen, sind wir bis jetzt auf Schwierigkeiten gestossen, die offenbar durch den im Vergleich zum Piperidin complicirteren Bau des Moleküls bedingt sind: erwärmt man das Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem Amidchlorid bis zum Siedepunkt, so findet unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung eine sehr weitgehende Verharzung der Reaktionsmasse statt; geht man mit der Temperatur nicht viel über 100° hinauf, so bleibt das Amidchlorid im wesentlichen unverändert und regenerirt auf Zusatz von Wasser das Benzoylconiin. Durch systematische Versuche — eventuell unter Zusatz eines indifferenten, den Siedepunkt herabdrückenden Lösungsmittels — wird es möglicherweise später gelingen, eine in der Mitte liegende Temperatur festzuhalten, bei welcher gerade noch die Aufspaltung stattfindet, das Aufspaltungsproduct selbst aber, resp. das Gemenge der zwei isomeren Aufspaltungsproducte (1) und (2), nicht verändert wird. Einstweilen ist es uns noch nicht gelungen diese Aufgabe zu lösen, dagegen konnten wir leicht das Product der zweiseitigen Aufspaltung des Coniinringes isoliren. Wenn man nämlich das Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem Amidchlorid einer sehr schnellen Destillation unterwirft, so erhält man, nachdem sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigt hat, zwischen 190° und 245° eine (hellgelb gefärbte) Fraction, welche aus Benzonitril und dem Dichloroctan besteht. Allerdings ist der harzige Destillationsrückstand nicht unbedeutend und die Ausbeute an den flüchtigen Aufspaltungsproducten geringer als z. B. beim Piperidin. Man giesst nun in der bekannten Weise auf Eis und treibt Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Das sich verflüchtigende Oel, siedet nach dem Trocknen zwischen 180° und 230° und kann durch fractionirte Destillation allein

nicht in seine Bestandtheile (Benzonitril und Dichloroctan) zerlegt werden. Infolgedessen erhitzt man es mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 105°, aethert die von Benzoëssäurekrystallen durchsetzte Reaktionsmasse aus, entzieht dem Aether die Benzoëssäure durch verdünntes Alkali, trocknet den Aether, verdunstet ihn und fractionirt den Rückstand. Er geht unter 16 mm Druck constant bei 105–107° als schwach gefärbtes, angenehm (in grosser Verdünnung heuähnlich) riechendes Oel über.

0.2434 g Sbst.: 0.4690 g CO₂, 0.1870 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 0.2628 g AgCl.

C₈H₁₆Cl₂. Ber. C 52.46, H 8.74, Cl 38.7.

Gef. » 52.59, » 8.60, » 38.5.

Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

Dibrom-octan.

Ein Gemenge von Benzoylconiin und Phosphorpentabromid braucht zur Einleitung der Reaction nur ganz schwach angewärmt zu werden; die Reaction schreitet dann unter Wärmeentwicklung von selbst weiter, und das Ganze verwandelt sich in eine rothe, etwas dicke Flüssigkeit. Hieraus das Dibromoctan zu isoliren, gelingt um so leichter, je niedriger der Druck ist, unter welchem man das in der rothen Flüssigkeit enthaltene Phosphoroxybromid und Amidbromid C₈H₁₆N.C(Br₂).C₈H₅ destillirt.

Wir waren leider in Ermangelung entsprechender Einrichtungen nicht in der Lage, unsere Beobachtungen auf sehr niedrige Drucke auszudehnen, konnten aber z. B. feststellen, dass es bereits einen merklichen Unterschied ausmacht, ob man bei einem Druck von 20 mm oder von 11 mm arbeitet, und glauben daher, dass sich die Darstellung des Dibromoctans in glatter Weise wird erreichen lassen, falls man über ein durch eine Oelpumpe erzeugtes Vacuum verfügen wird. Unter Benutzung einer Wasserstrahlluftpumpe verläuft die Destillation so, dass bei ca. 90° Phosphoroxybromid abdestillirt, dann das Dibromoctan überzugehen beginnt, wobei die Temperatur andauernd bis etwa 165° steigt; bei dieser Temperatur nimmt das bis dahin ziemlich klar und rein aussehende Destillat ein stark zersetztes Aussehen an, und im Destillationskolben hinterbleibt eine grosse Quantität einer schwarzen harzigen Masse. Man behandelt das Destillat in der beim Dichloroctan beschriebenen Weise, giesst in Wasser, treibt mit Wasserdampf über, verseift mit concentrirter Bromwasserstoffsäure und erhält so schliesslich das Dibromoctan als nahezu farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die unter 11 mm Druck zwischen 123° und 129° übergeht.

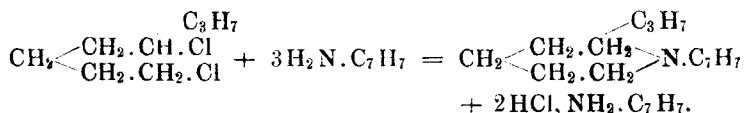
0.5002 g Sbst.: 0.6164 g CO₂, 0.2598 g H₂O. — 0.2858 g Sbst.: 0.3966 g AgBr.

C₈H₁₆Br₂. Ber. C 35.29, H 5.88, Br 58.82.

Gef. » 35.24, » 5.81, » 59.05.

Die Ausbeute ist noch etwas geringer als beim Dichloroctan und hängt nicht nur von den Bedingungen, unter welchen man das Amidbromid destilliert, sondern auch von der mehr oder weniger intensiven Verseifung mit Bromwasserstoffsäure ab: sehr concentrirte (rauchende) Bromwasserstoffsäure kann bei Temperaturen über 100° leicht auch das Dibromoctan angreifen, sodass die Reaktionsmasse ein dunkles verharztes Aussehen bekommt. Wir haben es am praktischsten gefunden, mit 48-proc. Bromwasserstoffsäure zu arbeiten, und zwar die doppelte Gewichtsmenge der Säure bei 100° mehrere Stunden auf das Gemenge von Benzonitril und Dibromoctan einwirken zu lassen. Kleine Mengen Benzonitril bleiben hierbei zwar unverseift, können aber später durch fractionirte Destillation fast vollständig entfernt werden.

Die Constitution des Dichloroctans und Dibromoctans, denen man von vornherein in Analogie zu den Aufspaltungsproducten anderer cyclischer Imine die Formeln Cl.(CH)₄.CHCl.C₃H₇ und Br.(CH)₄.CHBr.C₃H₇ wohl ertheilen kann, versuchten wir experimentell durch Ueberführung in ein Coniinderivat sicherzustellen: genau wie Dichlorpentan mit Benzylamin Benzylpiperidin liefert, sollte aus Dichloroctan und Benzylamin das von Scholtz kürzlich¹⁾ dargestellte Benzylconiin entstehen:



Der Reaktionsverlauf ist auch auf den ersten Blick dem des Dichlorpentans analog: beim Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade scheidet sich allmählich salzsaures Benzylamin ab, und es tritt deutlicher, coniinähnlicher Geruch auf; indessen zeigt sich beim Verarbeiten der Reaktionsmasse, dass die Menge des Benzylconiins eine sehr geringe ist und das Reactionsproduct im wesentlichen aus einer nicht destillirbaren, festen, chlorhaltigen Base besteht. Es bleibt also die Wirkung des Benzylamins offenbar im wesentlichen nur auf das eine der beiden Chloratome beschränkt. Etwas ähnliches bemerkt man auch, wenn man das Dibromoctan mit Cyankalium behandelt: man bekommt hierbei nicht das dem Pimelinsäurenitril entsprechende Nitril der Propylpimelinsäure CN.(CH₂)₄.CH(C₃H₇).CN (aus dem wir zum Cyclopropylhexanon zu gelangen hofften), sondern ein mit Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3633 [1904].

dampf — wenn auch schwer — flüchtiges Oel, welches ausser Stickstoff auch Brom enthält und selbst durch wiederholte längere Condensation mit Cyankalium nicht in ein bromfreies Product überzugehen vermag. Das Nähere über die Eigenschaften dieser halogenhaltigen Verbindungen wollen wir mittheilen, wenn es uns gelungen sein wird, ihre Constitution genau festzustellen.

695. J. v. Braun und E. Beschke:

Ueber die Darstellung aromatischer Sulfoharnstoffe nach der Wasserstoffsuperoxyd-Methode.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906)

Vor mehreren Jahren¹⁾ hat der Eine von uns für das Anilin, *o*-Toluidin und α -Naphtylamin gezeigt, dass die bekannte Darstellungsmethode für aromatische Sulfoharnstoffe, die auf einem längeren Erwärmen primärer, aromatischer Basen mit Schwefelkohlenstoff (eventuell unter Zusatz von Alkali) beruht, dadurch sehr vereinfacht werden kann, dass man dem Gemisch von Amin und Schwefelkohlenstoff Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, worauf unter Selbsterwärmung eine sehr schnelle Bildung des Harnstoffs (neben Schwefel) erfolgt. Es wurde damals zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaction eine Hypothese entwickelt, wonach die durch Vereinigung von Base und Schwefelkohlenstoff sich bildenden dithiocarbaminsauren Salze,



und die aus diesen durch Oxydation entstehenden Thiuramdisulfide, $\text{R.NH.CS.S.S.CS.NH.R}$, die Zwischenphasen der Reaction darstellen: es wurde angenommen, dass die Sulfoharnstoffe durch die intramolekulare Spaltung dieser Thiuramdisulfide sich bilden. Diese Hypothese experimentell zu begründen, gelang etwas später²⁾ insofern, als beim eingehenden Studium einer Reihe von Thiuramdisulfiden in der That gezeigt werden konnte, dass die symmetrisch-dialkylirten unter ihnen leicht einem intramolekularen Zerfall anheimfallen, der entweder 1. zu Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Dialkylsulfoharnstoff, oder 2. zu Schwefel, Schwefelwasserstoff und Senföl führt:

1. $\text{R.NH.CS.S.S.CS.NH.R} = \text{S} + \text{CS}_2 + \text{R.NH.CS.NH.R};$
2. $\text{R.NH.CS.S.S.CS.NH.R} = \text{S} + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{R.N:C:S.}$

¹⁾ Diese Berichte 33, 2726 [1900].

²⁾ Diese Berichte 35, 817 [1902].